



⑤④

Sposób przetwarzania surowców ołowionośnych

GZYTELNIA
OGÓLNA

④③ Zgłoszenie ogłoszono:
14.04.1997 BUP 08/97

④⑤ O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.06.1999 WUP 06/99

⑦③ Uprawniony z patentu:
Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice, PL

⑦② Twórcy wynalazku:
Ryszard Chamer, Legnica, PL
Piotr Kapias, Gliwice, PL
Jan Botor, Gliwice, PL
Zygmunt Kurek, Legnica, PL
Jacek Orski, Legnica, PL
Piotr Lisiecki, Legnica, PL
Andrzej Bednarek, Katowice, PL
Jan Ciosek, Katowice, PL
Eugeniusz Brzezina, Katowice, PL
Roland Stasiak, Sosnowiec, PL
Marian Czaja, Katowice, PL
Mikołaj Śnieżewski, Legnica, PL

⑤⑦ 1. Sposób przetwarzania surowców ołowionośnych, w którym wsad do pieca stanowi mieszanina surowców ołowionośnych z 5 - 25% wagowymi topnika, 10 - 70% wagowymi składnika utleniająco-redukującego oraz 1 - 8% wagowymi reduktora, którą wprowadza się do pieca jednorazowo albo porcjami i prowadzi się proces wytopu w temperaturze 1370 - 1570 K aż do całkowitego roztopienia wsadu i dokonuje się spustu kamienia miedziowego, żużla i ołowiu, **znamienny tym**, że przed sporządzeniem wsadu surowce ołowionośne poddaje się osuszaniu i segregacji na frakcję gruboziarnistą o wilgotności 2 - 5%, korzystnie 2% i granulacji 0,5 - 3 mm, korzystnie 0,5 - 1 mm i frakcję drobnoziarnistą o wilgotności 1 - 3%, korzystnie 1% i granulacji poniżej 0,5 mm, po czym frakcję gruboziarnistą wymieszaną z reduktorem wprowadza się jednorazowo do pieca i topi, zaś topnik o granulacji poniżej 5 mm i wilgotności do 3% podaje się na powierzchnię topu, następnie obniża się temperaturę żużla poniżej granicy jego topliwości i dokonuje się spustu ołowiu o temperaturze 570 - 670 K, natomiast do frakcji drobnoziarnistej wymieszanej z reduktorem i dodatkami metalonośnymi dodaje się antyzbrylacz w ilości 1 - 25% wagowych frakcji drobnoziarnistej oraz dodatki siarkonośne o zawartości siarki powyżej 8%, w ilości 2 - 20% wagowych frakcji drobnoziarnistej, i uzyskaną mieszaninę wsaduje się do pieca porcjami.

Sposób przetwarzania surowców ołowionośnych

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przetwarzania surowców ołowionośnych, w którym wsad do pieca stanowi mieszanina surowców ołowionośnych z 5 - 25% wagowymi topnika, 10 - 70% wagowymi składnika utleniająco-redukującego oraz 1 - 8% wagowymi reduktora, którą wprowadza się do pieca jednorazowo albo porcjami i prowadzi się proces wytopu w temperaturze 1370 - 1570 K aż do całkowitego roztopienia wsadu i dokonuje się spustu kamienia miedziowego, żuźla i ołowiu, **znamienny tym**, że przed sporządzeniem wsadu surowce ołowionośne poddaje się osuszaniu i segregacji na frakcję gruboziarnistą o wilgotności 2 - 5%, korzystnie 2% i granulacji 0,5 - 3 mm, korzystnie 0,5 - 1 mm i frakcję drobnoziarnistą o wilgotności 1 - 3%, korzystnie 1% i granulacji poniżej 0,5 mm, po czym frakcję gruboziarnistą wymieszaną z reduktorem wprowadza się jednorazowo do pieca i topi, zaś topnik o granulacji poniżej 5 mm i wilgotności do 3% podaje się na powierzchnię topu, następnie obniża się temperaturę żuźla poniżej granicy jego topliwości i dokonuje się spustu ołowiu o temperaturze 570 - 670 K, natomiast do frakcji drobnoziarnistej wymieszanej z reduktorem i dodatkami metalonośnymi dodaje się antyzbrylacz w ilości 1 - 25% wagowych frakcji drobnoziarnistej oraz dodatki siarkonośne o zawartości siarki powyżej 8%, w ilości 2 - 20% wagowych frakcji drobnoziarnistej, i uzyskaną mieszaninę wsaduje się do pieca porcjami.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako antyzbrylacz stosuje się antyzbrylacz krzemionkowy zawierający 30 - 98% SiO_2 , korzystnie 30 - 50% SiO_2 .

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dodatki siarkonośne stosuje się żużel z procesu przetwarzania surowców ołowionośnych w piecu obrotowo-wahadłowym Dörschla o granulacji do 20 mm i wilgotności do 5% i/lub pyły z hutnictwa miedzi, zawierające korzystnie 8 - 14% siarki.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób przetwarzania surowców ołowionośnych.

Znany jest, ze zgłoszenia wynalazku P. 249 948 (BUP 8/86), sposób przetwarzania surowców ołowionośnych polegający na tym, że wsad, który stanowi mieszanina surowców ołowionośnych, topnika i składnika utleniająco-redukującego poddaje się homogenizacji. Jako topnik stosuje się granulowany żużel z hutnictwa miedzi w ilości 5 - 20% wagowych surowców ołowionośnych, a jako składnik utleniająco-redukujący stosuje się pyły stalownicze w ilości 10 - 70% wagowych surowców ołowionośnych. Przygotowaną mieszaninę wprowadza się porcjami do pieca na roztopioną warstwę żuźla w taki sposób, że każdą następną porcję wsadu dozuje się po całkowitym roztopieniu porcji poprzedniej. Po zakończeniu napełniania pieca w jednym pełnym cyklu i całkowitym upłynięciu wsadu, temperaturę żuźla utrzymuje się w czasie 15 - 30 minut w wysokości 1370 - 1570 K.

Równocześnie powierzchnię płynnego żuźla pokrywa się warstwą koksiku, dodawanego w ilości 1 - 3% wagowych surowców ołowionośnych. Po zakończeniu topienia wsadu w pełnym cyklu dokonuje się całkowitego spustu kamienia miedziowo-ołowiowego, częściowego spustu żuźla i całkowitego spustu ołowiu.

Inny, znany z opisu patentowego nr 106 192, sposób przetwarzania surowców ołowionośnych polega na tym, że surowiec ołowionośny, który stanowią ołowiowe pyły tlenkowe, miesza się i zbryla z dodatkami technologicznymi. Jako czynnik upłynniająco-redukujący stosuje się granulowany żużel pomiedziowy w ilości 10 - 25% wagowych surowca ołowionośnego, a jako reduktor stosuje się koksik w ilości 4 - 8% wagowych surowca ołowionośnego. Dla uzyskania granulek o odpowiedniej wytrzymałości i umożliwienia gotowania kąpieli w procesie przetopu, do mieszaniny wprowadza się sodę węglanową w ilości 1 - 5% wagowych surowca ołowionośnego.

go oraz wodę. Mieszanke wsadową poddaje się redukcji w lukowo-oporowym piecu elektrycznym, utrzymując temperaturę pozyskiwanego metalu w zakresie 1170 - 1270 K, a temperaturę żużla w zakresie 1420 - 1520 K. Proces wytopu prowadzi się do chwili uzyskania 10 - 25% wagowych cynku w żużlu. Pozyskany ołów, miedź i inne metale gromadzi się w wannie pieca elektrycznego, skąd spuszcza się je okresowo jako ołów surowy i poddaje procesowi rafinacji. Żużel spuszcza się z pieca, schładza i poddaje się dalszej przeróbce w piecu przewalowym. Pyły technologiczne zwraca się do mieszanki wsadowej.

Celem wynalazku było opracowanie efektywności odzyskiwania ołowiu z surowców ołowionośnych, zwłaszcza ze zgarów pochodzących z procesu rafinacji ołowiu.

Sposób przetwarzania surowców ołowionośnych według wynalazku polega na tym, że przed sporządzeniem wsadu surowce ołowionośne poddaje się osuszaniu oraz segregacji na frakcję gruboziarnistą o wilgotności 2 - 5%, korzystnie 2% i granulacji 0,5 - 3 mm, korzystnie 0,5 - 1 mm i na frakcję drobnoziarnistą o wilgotności 1 - 3%, korzystnie 1% i granulacji poniżej 0,5 mm. Obniżenie wilgotności surowców ołowionośnych przyspiesza ich topienie, ułatwia przesiewanie i załadunek oraz równomierne rozprowadzenie surowca na powierzchni trzonu pieca. Rozdział zgarów na gruboziarnistą i drobnoziarnistą frakcje istotny jest ze względu na zróżnicowaną w nich zawartość ołowiu i antymonu. Frakcja gruboziarnista, bogatsza w ołów występujący w znacznej części w postaci metalicznej i zawierająca mniej składników żużlotwórczych, łatwiej się topi, co umożliwia prowadzenie procesu w niższej temperaturze i jednocześnie skrócenie czasu jego trwania. Frakcję gruboziarnistą surowców ołowionośnych wymieszaną z reduktorem wprowadza się jednorazowo do pieca i topi do całkowitego upłynięcia wsadu, zaś topnik o granulacji poniżej 5 mm i wilgotności do 3% podaje się na powierzchnię topu, który powoduje szybkie schłodzenie żużla poniżej granicy jego topliwości i uzyskanie żużla końcowego o własnościach materiału odpadowego.

Topnik ułatwia również schłodzenie ołowiu do temperatury 570 - 670 K, przy której dokonuje się jego spustu, otrzymując bezpośrednio z prowadzonego procesu stop ołowiowo-antymonowy o minimalnej ilości zanieczyszczeń, będący produktem handlowym.

W celu poprawienia własności fizycznych frakcji drobnoziarnistej, ułatwiających wsadowienie i zapobiegających przyklejaniu do urządzenia podawczego i ścian pieca, do frakcji drobnoziarnistej surowców ołowionośnych wymieszanej z reduktorem i dodatkami metalonośnymi, dodaje się antyzbrylacz, korzystnie antyzbrylacz krzemionkowy zawierający 30 - 98% SiO_2 , korzystnie 30 - 50% SiO_2 , w ilości 1 - 25% wagowych frakcji drobnoziarnistej. Ponadto frakcję drobnoziarnistą surowców ołowionośnych wzbogaca się dodatkami siarkonośnymi, o zawartości siarki powyżej 8%, dodawanymi w ilości 2 - 20% wagowych frakcji drobnoziarnistej. Jako dodatki siarkonośne stosuje się żużel z procesu przetwarzania surowców ołowionośnych w piecu obrotowo-wahadłowym Dörschla o granulacji do 20 mm i wilgotności do 5% i/lub pyły z hutnictwa miedzi, zawierające korzystnie 8 - 14% siarki. Wprowadzenie dodatków siarkonośnych do frakcji drobnoziarnistej surowców ołowionośnych, w połączeniu z dodatkami metalonośnymi jest niezbędne do utworzenia odrębnej warstwy stopu siarczków metali, w której koncentrują się zanieczyszczenia występujące w surowcach ołowionośnych. Podana ilość dodatków siarkonośnych o wskazanej zawartości siarki pozwala na uzyskanie stopu siarczków o zawartości miedzi umożliwiającej wykorzystanie ich w hutnictwie miedzi.

Przetwarzanie surowców ołowionośnych sposobem według wynalazku umożliwia odzyskanie ołowiu oraz antymonu, zawartych we frakcji gruboziarnistej surowców ołowionośnych w postaci handlowego stopu ołowiowo-antymonowego zawierającego 90 - 98% Pb i 2 - 8% Sb, nie wymagającego dodatkowej rafinacji. Ołów i antymon występujące we frakcji drobnoziarnistej surowców ołowionośnych pozyskiwane są jako stop surowy, który zawiera 82 - 86% ołowiu i 10 - 16% antymonu. Ponadto z procesu według wynalazku otrzymuje się stop siarczków metali o zawartości 15 - 30% miedzi, wykorzystywany jako surowiec w procesie świeżenia kamienia miedzianego oraz żużel krzemianowy stosowany jako topnik w hutnictwie metali nieżelaznych. Pyły z filtra tkaninowego o zawartości 50 - 70% cynku stanowią surowiec do produkcji soli cynku.

Sposób przetwarzania surowców ołowionośnych według wynalazku pozwala osiągnąć wysoki wskaźnik wydajności jednostkowej, przy jednoczesnym, bardzo wysokim stopniu odzyskania metali użytecznych.

P r z y k ł a d.

Surowce ołowionośne w ilości 10,0 Mg, które stanowią zgary ołowiowe o przeciętnej zawartości 52,0% Pb, 6,0% Sb, 6,0% Zn, 1,5% Cu, 0,2% As, 0,3% Sn i wilgotności 8% poddaje się suszeniu w suszarni gazowej. Wysuszone zgary rozdrabnia się i przesiewa na sicie. Otrzymuje się 6,0 Mg frakcji gruboziarnistej o zawartości 60,0% Pb, 5,0% Sb, 4,0% Zn, 0,6% Cu i wilgotności 2% oraz granulacji 0,5 - 1 mm. Frakcja drobnoziarnista zgarów w ilości 4,0 Mg, o wilgotności 1% i granulacji poniżej 0,5 mm zawiera: 40,0% Pb, 7,0% Sb, 6,0% Zn i 1,5% Cu.

Do przechylanego pieca płomiennego z osiowym przepływem gazów, o pojemności użytecznej 2 m³, nagrzanego do temperatury 970 K wsaduje się całość frakcji gruboziarnistej oraz 0,4 Mg koksiku i topi się w temperaturze 1370 K, aż do całkowitego upłynnienia wsadu. Na powierzchnię topu wprowadza się 0,5 Mg topnika, który stanowi żużel pomiedziowy zawierający 37,0% SiO₂, 20,0% CaO, 6,0% Fe, 0,5% Cu, 0,7% Pb, o wilgotności 2% i granulacji poniżej 5 mm. Obniża się temperaturę żużla poniżej 5 mm. Obniża się temperaturę żużla poniżej granicy jego topliwości i ołowiu do temperatury około 6500000 K. Dokonuje się spustu stopu ołowio-antymonowego, zawierającego 92,0% Pb, 7,0% Sb, 0,06% Cu, 0,1% As i 0,3% Sn, w ilości 3,9 Mg. Frakcję drobnoziarnistą zgarów w ilości 4,0 Mg miesza się z 0,3 Mg koksiku, 0,6 Mg popiołów pokablowych o zawartości 25,0% Pb, 15,0% Cu, 6,0% Fe, 0,2 Mg szlikrów zawrotowych o zawartości 50,0% Pb, 12,0% Sb i 9,0% Cu, 0,8 Mg żużla z procesu przetwarzania surowców ołowionośnych w piecu obrotowo-wahadłowym Dörschla zawierającego 12,0% S, 6,0% Pb, 25,0% Fe, 5,0% Cu, 7,0% Zn, o wilgotności 3% i granulacji do 20 mm oraz 0,2 Mg antyzbrylacza krzemionkowego o zawartości 45,0% SiO₂.

Tak przygotowany wsad wprowadza się na pozostałe w piecu produkty porcjami w ilości 2,0 Mg, przy czym każdą następną porcję wsaduje się po częściowym upłynnieniu porcji poprzedniej.

Wsad drobnoziarnisty topi się w temperaturze 1470 K, aż do całkowitego upłynnienia. Wykonuje się spust zawartości pieca i rozdziela poszczególne produkty. Z procesu przetapiania zgarów drobnoziarnistych otrzymuje się:

- 2,2 Mg surowego stopu ołowio-antymonowego, który zawiera 85,0% Pb, 12,0% Sb, 1,2% Cu, 0,5% As i 0,8% Sn,
- 3,0 Mg żużla o zawartości 0,3% Pb, 0,5% Cu, 5,0% Fe, 5,0% Zn, 30,0% SiO₂ i 15,0% Na₂O.
- 1,0 Mg stopu siarczków metali o zawartości 23,0% Cu, 16,0% Fe, 5,0% Pb, 5,0% Zn i 18,0% S,
- 0,5 Mg pyłów z filtra tkaninowego o zawartości 60,0% Zn i 10,0% Pb,
- 0,2 Mg pyłów zwrotnych o zawartości 40,0% Zn i 20,0% Pb.

Długość cyklu przetwarzania surowców ołowionośnych sposobem według wynalazku trwa około 8 godzin. Ze wsadu ołowionośnego pozyskuje się około 96% zawartego w nim ołowiu oraz około 93% antymonu.